

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 28 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/094312 A1(51) 国際特許分類:  
C01F 11/32, C22B 34/12, 9/10

C01D 3/20,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下崎 新二 (SHI-MOSAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/005065

(22) 国際出願日:

2003年4月21日 (21.04.2003)

(74) 代理人: 森 道雄 (MORI, Michio); 〒660-0892 兵庫県 尼崎市 東難波町五丁目 17番23号 住友生命尼崎ビル 森道雄特許事務所 Hyogo (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

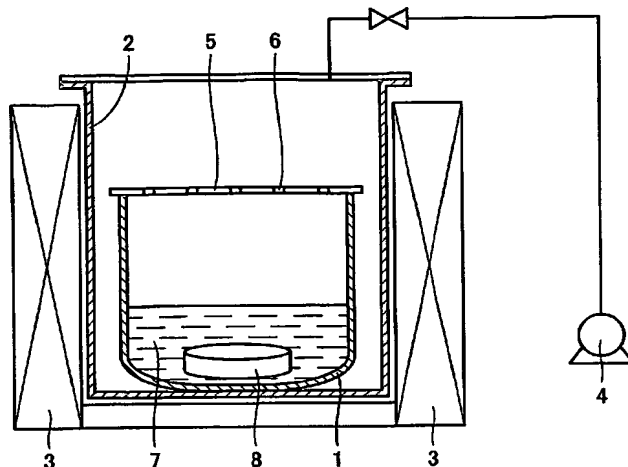
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友チタニウム株式会社 (SUMITOMO TITANIUM CORPORATION) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PURIFYING METAL SALT, METHOD OF DEACIDIFYING TITANIUM MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属塩の精製方法及びにチタン材の脱酸方法および製造方法



(57) Abstract: A method of purifying a metal salt which comprises contacting a metal salt in a molten state (an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof) with titanium or the like to thereby adsorb impurities in the metal salt; a deacidification method which comprises dissolving a metallic calcium in the molten metal salt purified by the above method and contacting with a titanium material; and a method of producing a titanium material which comprises using the molten metal salt purified by the above method as an electrolytic bath to thereby electrolyze the metal salt. According to the purification method or the production method as described above, a molten metal salt (an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt or a mixture thereof) can be conveniently and efficiently purified without resort to any special apparatus. Using the metal salt having been purified by the purification method, a titanium material with excellent qualities can be produced while minimizing contamination caused by metallic impurities in the molten salt. Thus, the methods are widely applicable in producing highly pure titanium appropriate for electronic parts.

(57) 要約: アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を溶融した金属塩にチタン等を接触させることにより金属塩中の不純物を吸着させる金属塩の精製方法であり、さらに、この精製方法で精製した金属塩の溶融物に金属カルシウムを溶解し、チタ

[続葉有]



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

ン材と接触させる脱酸方法、およびこの精製方法で精製した金属塩の熔融物を電解浴に用いて熔融塩電解を行うチタン材の製造方法である。この精製方法や製造方法によれば、特別な装置を必要とせず、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物からなる熔融した金属塩を簡便に、効率よく精製できる。そして、この精製方法で精製した金属塩を用いることで、熔融塩の金属不純物に起因する汚染を最小限に抑えることができ、高品質なチタン材を製造できる。これにより、電子部品用として最適な高純度チタンの製法として、広く適用することができる。

## 明 細 書

## 金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法

## 技術分野

05       本発明は、金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法に係り、より詳しくは、製造工程で熔融塩からの汚染を防ぎ、高品質の製品を歩留まりよく製造するための、金属塩の精製方法並びにチタン材の脱酸方法および製造方法に関するものである。

## 10       背景技術

      近年、チタンは、スパッタに用いるターゲット材をはじめとする電子材料としても使用され、その使用分野が拡大しつつある。高い精度が要求される電子部品の材料として、チタンが広く用いられるためには、品質的に純度が高いことが要求される。現在では、電子部品用として一層の品質向上が要求されるようになり、これらに用いられるため、さらに高純度のチタンが求められる。

      しかしながら、チタンはその性質上、高温において特に活性な金属であることから製造工程で接触する物質からの汚染を受け易く、高純度のチタンを製造することは困難である。そのため、その製造工程において、他の物質との接触による汚染を軽減することが、高純度のチタンを歩留まりよく製造するための重要な技術的課題となる。

20       また、チタンは活性な金属であるため、酸素と容易に結合して、酸化物を形成する。チタン中の酸素を低減させる方法として、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の塩を熔融し、その熔融塩中で熔融した金属カルシウムによるチタンの脱酸を行う方法が開発されている。例えば、特公平 8 - 1 4 0 0 9 号公報には、酸素含有量を低減したチタンの製造方法に関する発明が記載されている。この公報に記載の方法では、熔融塩（フ

ラックス) 中にチタン原料を装入し、金属カルシウムを気体液体状で熔融塩と接触させて熔融塩中に溶解させ、チタン原料に作用させることで、チタンを脱酸するものである。

上記公報に記載の方法では、酸素を効果的に除去することは可能であるが、純度が低い熔融塩を用いる場合に、熔融塩中に含まれる酸素以外の大部分の不純物がチタンに引き寄せられて、チタンを汚染することになり、チタンの純度は低下する。

市販されている一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩は、不純物として、鉄、ニッケルのような重金属を微量に含んでいる。このため、チタンの脱酸工程において、これらの不純物が製品チタンへ移行し、製品を汚染するという問題がある。

試薬特級クラスの品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を用いれば、製品の汚染を軽減することができるが、工業的には、金属塩を大量に使用することが必要となり、このような高価な塩の大量使用は、コスト面を配慮すると現実的ではない。

一般品位の金属塩を精製することを目的として、熔融塩に塩素ガスをバブリングして、熔融塩を精製する方法が一般に行われるが、この精製方法は主に熔融塩中に残留する水分を除去するものであり、金属不純物を除去することはできない。

したがって、一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を出発原料として、これらを簡易的に金属不純物の少ない塩にする精製方法の開発が望まれていた。そして、簡易的に金属不純物の少ないアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が得られれば、そのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を用い、チタンの脱酸や高純度のチタンの製造が可能となる。

発明の開示

本発明は、上述した精製方法の開発要請に基づいてなされたものであり、チタンの製造工程で汚染源となりうる熔融塩を簡便かつ効率的に精製できる金属塩の精製方法、さらに、この精製方法によって精製した金属塩を用いたチタン材の脱酸方法およびチタン材の製造方法を提供することを目的としている。

本発明者は、金属不純物の吸着材としてのチタン、ジルコニウムに着目した。チタン、ジルコニウムはともに高温において非常に活性な金属であり、熔融塩中に含まれる微量の鉄、ニッケルなどの金属不純物と容易に結合する。また、チタン合金およびジルコニウム合金も同様に活性な金属であることから、チタン、ジルコニウムに代えてチタン合金またはジルコニウム合金を用いても同様の効果が期待できる。

そこで、チタン、チタン合金、ジルコニウムまたはジルコニウム合金を熔融塩に接触させることにより、金属塩中の不純物を吸着すれば、熔融塩の精製ができる。このようにして得られたアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の熔融塩では、金属不純物の含有量が極めて少ない。

そして、このように精製された熔融塩を用いて、高純度チタン材の脱酸や製造を行えば、金属不純物による汚染を招くことなく、高純度チタン材に含まれる酸素を容易に除去できる、またはより高品質の高純度チタン材を製造することができる。

本発明は、上述の知見に基づいて完成に至ったものであり、その要旨は、下記（１）および（２）を特徴とする金属塩の精製方法、下記（３）を特徴とするチタン材の脱酸方法、および下記（４）を特徴とするチタンの製造方法にある。

（１）アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を熔融した金属塩にチタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの１種または２種以上を接触させることにより金属塩中の不純物を吸着させる金属塩の精製方法である。

(2) チタン製またはチタン合金製容器、もしくはチタンまたはチタン合金が内張りされた容器で金属塩を溶融させる上記(1)に記載の金属塩の精製方法である。

(3) 上記(1)または(2)に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させるチタン材の脱酸方法である。

(4) 上記(1)または(2)に記載の精製方法で精製した金属塩の溶融物を電解浴に用いて溶融塩電解を行うチタン材の製造方法である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で用いた溶融塩を精製する装置の構成を模式的に説明した図である。

図2は、金属不純物の吸着材として板状チタンおよび箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の鉄濃度の推移を示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の内容は、大別して、(A) 金属塩の精製方法、(B) チタン材の脱酸方法および(C) 溶融塩電解によるチタン材の製造方法とからなる。したがって、以下では、その内容を(A)、(B) および(C) にそれぞれに区分して詳述する。

##### (A) 金属塩の精製方法

金属塩の精製は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を溶融した金属塩(以下、「溶融塩」ともいう)に、チタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上(以下、これらを「チタンなど」という)を接触させることにより、金属塩中の不純物をチタンなどに吸着させることにより行う。

ここで、チタンなどを接触させるとは、単に金属塩中にチタンなどを浸

漬させることをいい、例えば、熔融塩に電流を通電するなど特別な処理を伴うものではない。

前述したように、市販されている一般品位のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩は、不純物として重金属を微量に含んでいる。このような塩を熔融した熔融塩を用いて、高純度チタン材の脱酸、または熔融塩電解による高純度チタン材の製造を行うと、金属不純物が高純度チタン材に取り込まれ、高純度チタン材の純度が低下する。これを避けるために、予め熔融塩の精製を行う。ここで用いるアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびそれらの混合物を熔融した金属塩、すなわち熔融塩はその種類や混合比率などは問わない。

熔融塩には、チタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上を選択して、接触させる。こうすることで、チタンなどは金属不純物の吸着材として作用し、熔融塩中の金属不純物がチタンなどに取り込まれる。熔融塩とチタンなどを接触させるにあたっては、チタンなどを熔融塩中にすべて漬浸するだけでなく、その一部を漬浸するだけでも吸着材として作用する。

金属塩を精製する際には、チタンなどが漬浸する総表面積が、より大きくなるように、チタンなどを容器内に装入するのが好ましい。このようにすることで、より効率よく精製を進行することができる。また、さらに効率よく精製を進めるために、熔融塩を攪拌などしてもよい。

チタンなどは、板状をはじめとしてどのような形状でもよい。上述したように、熔融塩中に漬浸する総表面積が大きければ、精製効率が向上するので、例えば、箔状、ハニカム状、スポンジ状（多孔質体状）などとするのが好ましい。コスト面を考慮すると、チタンを機械加工する際に発生するダライなどは安価に入手でき、かつ薄板状であるため十分な効果を得ることができる。

より具体的には、金属塩の体積を $V$  (cm<sup>3</sup>)、チタンなどが漬浸する総

表面積を  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) とした場合、両者の比  $V/S$  が 10 以下であることが好ましい。 $V/S$  が 10 以下であれば、約 50 時間で各金属不純物の含有量を 1 ppm 以下のオーダーにまで低下させることができるからである。ただし、 $V/S$  が 10 以上であっても、 $V/S$  が 100 以下であれば、金属塩を攪拌する、またはチタンなどを金属塩中で振動、揺動させることによって、同様に金属不純物の含有量を低下させることができる。

熔融塩とチタンなどを接触させることにより得られる吸着効果は、熔融塩の温度が融点以上であれば、500℃程度において得ることができる。金属不純物をより効率的に吸着し、効果的に精製を行うには、熔融塩の温度を 700℃以上とすることが好ましい。熔融塩の温度の上限は特に言及しないが、熔融塩の沸点以下かつチタンの融点以下であることが必要である。

金属塩を熔融させる容器は、熔融塩に不純物となりうる成分を溶出しない材料から構成する。例えば、石英、アルミナなどの酸化物、ニッケル、チタン、モリブデンなどを容器材料として使用することができる。容器は、そのすべてがこれらの材料で構成されている必要はなく、少なくともこれらの材料が熔融塩に接触する部分に内張りされていればよい。

後の工程で、金属塩の精製を行ったのと同じの容器中で高純度チタンの脱酸を行う場合などを考慮すると、容器の少なくとも熔融塩と接触する部分が、チタン製またはチタン合金製であることが好ましい。本発明の最終製品と同一金属を用いれば、容器からの溶出による汚染の懸念がなく、さらに、チタンまたはチタン合金の場合、不純物金属を吸着する作用もあるからである。

#### (B) チタン材の脱酸方法

前記 (A) の精製方法で精製した熔融塩（金属塩の熔融物）に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させることでチタン材を脱酸することができる。脱酸は、熔融塩中に溶解したカルシウムがチタン材中の酸素と反



応してCaOを形成し、酸素が熔融塩中に放出されることにより進行する。

本発明では、(A)の精製方法で精製した熔融塩を使用するので、チタン材に金属不純物が混入することを防止でき、最終製品が汚染されることによる品質の低下、歩留まりの低下を防ぐことができる。

05      チタン材の脱酸は、(A)の精製方法で使用した容器で(A)の精製方法を実施した後に続けて行うことができる。このようにすれば、効率的に製造工程を進行させることができ、容器の入れ替えや輸送によって混入する不純物による汚染の心配もない。

#### (C) 熔融塩電解によるチタン材の製造方法

10      前記(A)の精製方法で精製した熔融塩(金属塩の熔融物)を電解浴に用いて熔融塩電解を行うことでより高純度のチタン材を製造することができる。熔融塩電解とは、熔融塩中でアノード溶解とカソード析出を行うものであり、チタン材をより高純度なものとするためには、アノードとして高純度のチタン材を使用することが好ましい。本発明では、(A)の精製方法  
15      法で精製した熔融塩を電解浴に使用するので、チタン材に金属不純物が混入することを防止でき、最終製品が汚染されることによる品質の低下、歩留まりの低下を防ぐことができる。

20      熔融塩電解によるチタン材の製造も、(B)と同様に、(A)の精製方法で使用した容器で(A)の精製方法を実施した後に続けて行うことができる。この場合も、効率的に製造工程を進行させることができ、容器の入れ替えや輸送によって混入する不純物による汚染の心配もない。

#### (実施例)

25      以下に、(A)金属塩の精製方法、(B)チタン材の脱酸方法および(C)熔融塩電解によるチタン材の製造方法に分けて具体的な事例に基づいて説明する。

#### (A) 金属塩の精製方法

まず、チタン板による金属不純物の吸着効果を確認するため、熔融塩の

入った容器内にチタン板を装入して熔融塩を精製した。

図 1 は、実施例で用いた熔融塩を精製する装置の構成を模式的に示した図である。図 1 に示すように、熔融塩の精製装置は、熔融塩を収容する内容器 1 とその内容器 1 を収容する外容器 2 からなる。外容器 2 の周りにはヒータ 3 が設置されており、熔融塩 7 の温度を調整できるようになっている。また、外容器 4 は真空ポンプ 4 と連結され、外容器 2 内の雰囲気を整えることができる。

上記の構成からなる精製装置を用いて、チタン板 8 による精製を行った。石英製の内容器 1 に無水塩化カルシウム（融点  $772^{\circ}\text{C}$ ） $10\text{kg}$  と厚み約  $1\text{mm}$  の板状のチタン  $100\text{g}$  を装入し、ステンレス製の外容器 2 に収容した。内容器 1 には、上部から汚染物が落下して熔融塩中に入り込むのを防ぐために石英製の蓋 5 をした。この蓋 5 には、真空排気、昇温、アルゴン置換の時にガスが通過できるように小孔 6 が設けられている。

内容器 1 を外容器 2 中に収容した後は、外容器 2 に蓋をして密閉し、容器内に存在する水分および塩化カルシウムの吸湿水分を取り除くために、容器内を真空排気しながら徐々に  $700^{\circ}\text{C}$  まで昇温して真空排気を停止した。次に、容器内の圧力が大気圧と同じになるようにアルゴンガスを導入し、さらに  $950^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。この温度では、塩化カルシウムは熔融状態となる。

この後、 $950^{\circ}\text{C}$  で 25 時間保持した後、塩化カルシウムをサンプリングし、さらに 25 時間、合計 50 時間保持した後、再度サンプリングした。サンプリングした試料は冷却後、含有する金属不純物を調べるために、ICP により分析を行った。また、精製に使用したチタン板の金属不純物についても ICP により分析した。

一方、これに対し、内容器 1 にチタン板を装入せず、同様の試験も行った。

表 1 は、塩化カルシウムをチタン板で精製したときの塩化カルシウム中

の金属不純物の含有量を示した表である。

表 1

試 料	塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm)				
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn
精 製 前	5	4	1.1	0.8	0.7
950℃×25時間精製後	2.2	1.6	0.5	0.5	0.3
950℃×50時間精製後	0.8	0.7	0.2	0.2	0.2

注) 吸着材としてチタン板 (板状チタン) を使用

表 2 は、塩化カルシウムをチタン板で精製したときのチタン板中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 2

試 料	チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm)				
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn
精 製 前	10	2	< 1	1	< 1
精 製 後	420	240	80	60	50

表 3 は、塩化カルシウムをチタン板なしで溶融したときの、溶融開始から 50 時間後の塩化カルシウム中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 3

試 料	塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm)				
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn
溶 融 前	5	4	0.8	0.8	0.7
溶 融 後	5	4	0.9	0.9	1.0

注) 吸着材なし

表 1、表 2 の結果では、塩化カルシウム中の金属不純物の含有量が減少し、チタン板の金属不純物の含有量が増加しているのに対し、表 3 によれば、溶融前と溶融後の塩化カルシウム中の金属不純物の含有量はほとんど

変化していない。このことから、チタン板は吸着材として作用し、塩化カルシウムを精製するのに有効であることがわかる。

続いて、箔状のチタン100gを用いて、同様な試験を行った。ここで用いた箔状チタンの厚みは約0.1mmであり、前述したチタン板（厚み約1mm）の約10分の1である。そのため、その表面積は板状のチタンの表面積の約10倍となる。なお、これ以外の試験条件については、前述のチタン板の場合と全く同じである。

表4は、塩化カルシウムを箔状チタンで精製したときの塩化カルシウム中の金属不純物の含有量を示した表である。

表4

試料	塩化カルシウム中の金属不純物の含有量 (ppm)				
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn
精製前	5	4	1.1	0.8	0.7
950℃×25時間精製後	1.1	0.8	0.3	0.3	0.2
950℃×50時間精製後	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1

注) 吸着材として箔状チタンを使用

表4から明らかなように、塩化カルシウム中の金属不純物の含有量は減少しており、箔状チタンは吸着材として作用し、塩化カルシウムを精製できることが分かる。一方、チタンを箔状にしたときの効果を明らかにするため、チタン板を使用したときと箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の不純物金属を比較した。

図2は、吸着材として板状チタン（チタン板）および箔状チタンを使用したときの塩化カルシウム中の鉄（Fe）濃度を示した図である。図2から明らかなように、板状チタンを用いたものに比べ、表面積の大きい箔状チタンを用いた方が、塩化カルシウム中に不純物金属として存在する鉄濃度を減少させるのに有効である。

次に、複数の金属塩を混合した熔融塩についても、同様な吸着効果があ

るか否かを調べた。無水塩化リチウムと無水塩化カリウムの混合塩、すなわち  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩は、共晶により融点が低下することから、チタンやジルコニウムの電解精製、精錬にしばしば用いられる有用な混合塩である。

そのため、金属塩として、無水塩化リチウム  $4\text{ kg}$  と無水塩化カリウム  $6\text{ kg}$  を用い、箔状チタン  $100\text{ g}$  による精製を行った。この場合も、熔融塩、チタンの形状以外の試験条件については、前述のチタン板の場合と全く同じである。

表 5 は、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩を箔状チタンで精製したときの  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 5

試 料	$\text{LiCl}-\text{KCl}$ 系混合塩の金属不純物の含有量 (ppm)				
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn
精 製 前	5	4	1.1	0.8	0.7
$950^\circ\text{C} \times 50$ 時間精製後	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1

注) 吸着材として箔状チタンを使用

表 5 から明らかなように、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系混合塩中の金属不純物の含有量は減少しており、このような混合塩に対してもチタンは吸着材として作用し、混合塩が精製できることが分かる。

#### (B) チタン材の脱酸方法

前記 (A) において箔状チタンで精製した塩化カルシウム、すなわち、表 4 における  $50$  時間、精製処理を行った塩化カルシウムを熔融塩としてチタン材の脱酸を試みた。

脱酸処理は、この熔融塩に塩化カルシウム重量に対して  $3$  重量%の金属カルシウムを溶解し、厚み  $1\text{ mm}$  の高純度チタン材  $200\text{ g}$  を浸漬して、アルゴン雰囲気中で、 $10$  時間、 $950^\circ\text{C}$  で温度保持することで行った。

脱酸処理が終了した後、炉冷して凝固させた塩化カルシウム中から高純

度チタン材を取り出し、金属不純物の含有量を I C P で分析した。一方、市販の無水塩化カルシウムを用い、同様に脱酸処理を施した高純度チタン材についても I C P で分析した。

表 6 は、箔状チタンで精製した塩化カルシウムを熔融塩として脱酸処理した前後のチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 6

試 料	チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm)					
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	O
脱酸処理前	5	2	1.0	0.8	0.7	300
脱酸処理後	6	2	1.0	0.8	0.8	30

注) 熔融塩として精製した塩化カルシウムを使用

表 7 は、一般品位の塩化カルシウムを熔融塩として脱酸処理した前後のチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 7

試 料	チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm)					
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	O
脱酸処理前	5	2	1.0	0.8	0.7	300
脱酸処理後	240	90	45.0	50	60	30

注) 熔融塩として一般品位の塩化カルシウムを使用

表 6、表 7 の結果から、箔状チタンで精製した塩化カルシウムを熔融塩として使用した場合には、チタン材に含まれる金属不純物の含有量がほとんど変わらないのにもかかわらず、脱酸を達成できる。これに対し、一般品位の塩化カルシウムを熔融塩として使用した場合には、脱酸は期待できるものの、熔融塩中の金属不純物により、チタン材が汚染され、チタン材中の金属不純物の含有量が増加していることがわかる。

### (C) 熔融塩電解によるチタン材の製造方法

前記 (A) において精製した L i C l - K C l 系混合塩、すなわち、表

5における50時間、精製処理を行ったLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として電解を試みた。

電解は、陰極としてチタン材を、陽極としてニッケル網に入れたスポンジチタン粒をこの熔融塩に浸漬させ、900℃で温度保持しながら、15時間、両電極間に電流を流すことで行った。電解が終了した後、陰極に析出したチタン材の金属不純物の含有量をICPで分析した。

一方、表5における精製前のLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として、同様に電解を行い、陰極に析出したチタン材の金属不純物の含有量をICPで分析した。

表8は、精製したLiCl-KCl系混合塩および精製前のLiCl-KCl系混合塩を熔融塩として用い、電解を行ったときの、陰極に析出したチタン材中の金属不純物の含有量を示した表である。

表 8

試 料	チタン板中の金属不純物の含有量 (ppm)					
	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	O
精製した Li-KCl 系混合塩	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	0.3	80
精製前の Li-KCl 系混合塩	110	40	22	17	20	80

表8から明らかなように、精製したLiCl-KCl系混合塩を用いた場合には、極めて高純度のチタン材を製造することができるが、精製前のLiCl-KCl系混合塩を用いた場合には、混合塩中の金属不純物に汚染され、高純度のチタン材を製造できないことが分かる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の金属塩の精製方法は、製造コストの増加につながるような特別な装置を必要とせず、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物からなる熔融した金属塩を簡便に、効率よく精製できる。そして、

この精製方法で精製した金属塩を用いることで、熔融塩の金属不純物に起因する汚染を最小限に抑えることができ、高品質なチタン材を製造できる。これにより、高い精度が要求される電子部品の材料として用いられる高純度チタンの製法として、広く適用することができる。



## 請 求 の 範 囲

05 1. アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはそれらの混合物を熔融した金属塩にチタン、チタン合金、ジルコニウムおよびジルコニウム合金のうちの1種または2種以上を接触させることにより金属塩中の不純物を吸着させることを特徴とする金属塩の精製方法。

2. チタン製またはチタン合金製容器、もしくはチタンまたはチタン合金が内張りされた容器で金属塩を熔融させることを特徴とする請求項1に記載の金属塩の精製方法。

10 3. 吸着材として箔状チタンを用いることを特徴とする請求項1または2に記載の金属塩の精製方法。

4. 請求項1または2に記載の精製方法で精製した金属塩の熔融物に金属カルシウムを溶解し、チタン材と接触させることを特徴とするチタン材の脱酸方法。

15 5. 熔融塩として塩化カルシウムを用いることを特徴とする請求項4に記載のチタン材の脱酸方法。

6. 金属塩の精製を行ったのと同じの容器を用いることを特徴とする請求項4または5に記載のチタン材の脱酸方法。

7. 請求項1または2に記載の精製方法で精製した金属塩の熔融物を電解浴に用いて熔融塩電解を行うことを特徴とするチタン材の製造方法。

20 8. 熔融塩としてLiCl-KCl系混合塩を電解して用いることを特徴とする請求項7に記載のチタン材の製造方法。

9. 金属塩の精製を行ったのと同じの容器を用いることを特徴とする請求項7または8に記載のチタン材の製造方法。

FIG.1

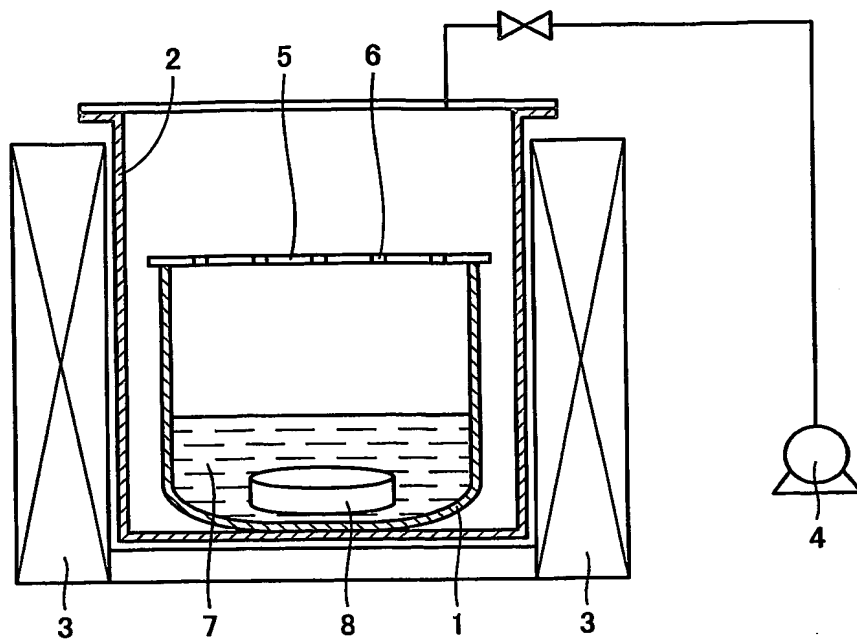
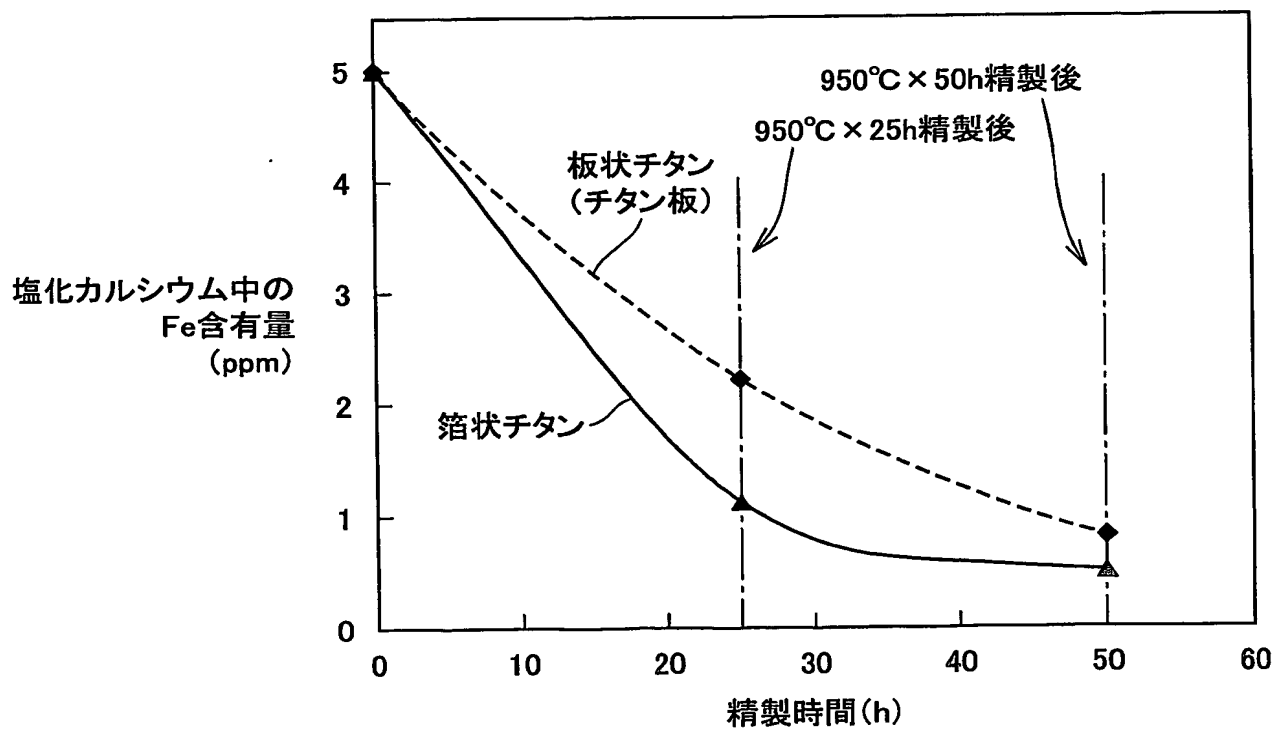


FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05065

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01D3/20, C01F11/32, C22B34/12, C22B9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01D3/20, C01F11/32, C22B34/12, C22B9/10, C25C3/28,  
B01J20/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 04-99829 A (President of The Kyoto University), 31 March, 1992 (31.03.92), Description, page 2, lower right column, line 6 to page 6, lower right column, line 8 (Family: none)	4-7, 9 1-3, 8
Y	JP 2000-87280 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Description, page 2, left column, line 2 to page 3, left column, line 16 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 July, 2003 (16.07.03)

Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05065

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-173065 A (Japan Energy Corp.), 21 June, 1994 (21.06.94), Description, page 2, left column, line 1 to right column, line 50 (Family: none)	1-9
Y	JP 06-17159 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 January, 1994 (25.01.94), Description, page 2, left column, line 1 to page 3, right column, line 43 (Family: none)	1-9
A	JP 2000-345252 A (Kabushiki Kaisha Sumitomo Sitix Amagasaki), 12 December, 2000 (12.12.00), (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01D3/20, C01F11/32, C22B34/12, C22B9/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01D 3/20, C01F11/32, C22B34/12, C22B9/10,  
C25C 3/28, B01J20/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 04-99829 A (京都大学長) 1992. 03. 31 明細書第2頁右下欄第6行~第6頁右下 欄第8行 (ファミリーなし)	4-7, 9 1-3, 8
Y	JP 2000-87280 A (東邦チタニウム株式会社) 2000. 03. 28 明細書第2頁左欄第2行~第3頁左欄第1 6行 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 06-173065 A (株式会社ジャパンエナジー) 1994. 06. 21 明細書第2頁左欄第1行~同頁右欄第50	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	行 (ファミリーなし)	
Y	J P 06-17159 A (三菱マテリアル株式会社) 1994. 01. 25 明細書第2頁左欄第1行~第3頁右欄第4 3行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2000-345252 A (株式会社 住友シチックス 尼崎) 2000. 12. 12 (ファミリーなし)	1-9